

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-279810

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

---

(51)Int.Cl.

B01J 23/54

B01D 53/94

B01J 23/58

F01N 3/08

F01N 3/24

F01N 3/28

---

(21)Application number : 11-089011

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 30.03.1999

(72)Inventor : YOSHIDA TAKESHI

UENO HIDEAKI

IKEDA YASUO

SENDA KOJI

---

### (54) CATALYST FOR CLEANING OF EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve durability by controlling a drop of a NO<sub>x</sub>-occluding capacity in the case of using an alkali metal as a NO<sub>x</sub>-occluding element.

SOLUTION: This catalyst contains a base material, a catalyst-carrying layer covered on a surface of the base material, and a noble metal and an alkali metal which are supported by the catalyst-carrying layer. In this case, silicon is contained in a porous oxide particle of the catalyst-carrying layer. The alkali metal is allowed to react with the silicon and held in the catalyst-carrying layer. Thereby, the alkali metal is inhibited from transferring into a cordierite-made base material.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-279810

(P2000-279810A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 0 1 J 23/54	Z A B	B 0 1 J 23/54	Z A B A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		23/58	A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/58		F 0 1 N 3/08	A 4 G 0 6 9
F 0 1 N 3/08		3/24	E
3/24		3/28	3 0 1 C
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-89011

(22) 出願日 平成11年3月30日 (1999. 3. 30)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 吉田 健

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 植野 秀章

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 NO<sub>x</sub> 吸蔵元素としてアルカリ金属を用いた場合に、NO<sub>x</sub> 吸蔵能の低下を抑制し耐久性を向上させる。

【解決手段】 基材と、基材表面に被覆された触媒担持層と、触媒担持層に担持された貴金属及びアルカリ金属とを含む排ガス浄化用触媒において、触媒担持層の多孔質酸化物粒子中にケイ素を含有させた。アルカリ金属がケイ素と反応して触媒担持層中に保持されるため、アルカリ金属がコーゼライト製の基材中へ移行するのが抑制される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材と、該基材表面に被覆されシリカを除く多孔質酸化物からなる触媒担持層と、該触媒担持層に担持された貴金属と、該触媒担持層に担持された $\text{NO}_x$  吸蔵元素としてのアルカリ金属とを含む排ガス浄化用触媒において、該触媒担持層の該多孔質酸化物粒子中にはケイ素が含まれていることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 前記触媒担持層にはチタニアを含み、前記ケイ素は該チタニアに含まれていることを特徴とする請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 前記ケイ素は前記触媒担持層の前記基材に接する側に多く含まれていることを特徴とする請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 基材と、該基材表面に被覆され多孔質酸化物からなる触媒担持層と、該触媒担持層に担持された貴金属と、該触媒担持層に担持された $\text{NO}_x$  吸蔵元素としてのアルカリ金属とを含む排ガス浄化用触媒において、該基材と該触媒担持層との間にはジルコニア層が形成されていることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は排ガス浄化用触媒に関し、詳しくは $\text{NO}_x$  吸蔵元素として少なくともアルカリ金属を担持した $\text{NO}_x$  吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、二酸化炭素による地球温暖化現象が問題となり、二酸化炭素の排出量を低減することが課題となっている。自動車においても排ガス中の二酸化炭素量の低減が課題となり、燃料を酸素過剰雰囲気で希薄燃焼させるリーンバーンエンジンが開発されている。リーンバーンエンジンによれば燃料の使用量が低減されるため、二酸化炭素の排出量を抑制することができる。

【0003】ところでリーンバーンエンジンからの排ガス中の有害成分を浄化する場合、酸素過剰雰囲気であるがゆえに $\text{NO}_x$  の還元浄化が困難となる。そこで特開平 5-317652号公報などには、貴金属とともにアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる $\text{NO}_x$  吸蔵元素を担持した $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒が開示されている。この $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒を用い、リーン雰囲気の中でバルス状にストイキ〜リッチ雰囲気となるように混合気組成を制御すれば、HC及びCOの酸化と $\text{NO}_x$  の還元とを効率よく進行させることができ、高い浄化性能が得られる。

【0004】つまりリーン雰囲気では排ガス中の $\text{NO}$ が酸化されて $\text{NO}_x$  となり、 $\text{NO}_x$  吸蔵元素と反応して吸蔵されるため $\text{NO}_x$  の排出が抑制される。そしてストイキ〜リッチ雰囲気となると、 $\text{NO}_x$  吸蔵元素との反応物から $\text{NO}_x$  が放出され、それが排ガス中に存在するHCなどの還元成分

と反応して還元されるため、 $\text{NO}_x$  の排出が抑制される。したがってリッチ〜リーン全雰囲気中で $\text{NO}_x$  の排出を抑制することができる。

【0005】この $\text{NO}_x$  吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒は、コーゼライトなどの耐熱性セラミックスあるいは金属箔などから形成されたハニカム形状の基材に、 $\gamma$ -アルミナなどの多孔質酸化物からなる触媒担持層を形成し、この触媒担持層に白金(Pt)などの貴金属と $\text{NO}_x$  吸蔵元素が担持されて構成されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが $\text{NO}_x$  吸蔵元素としてアルカリ金属を用いた場合には、使用中に $\text{NO}_x$  吸蔵能が徐々に低下し、浄化性能の耐久性が低いという不具合があった。本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、 $\text{NO}_x$  吸蔵元素としてアルカリ金属を用いた場合に、 $\text{NO}_x$  吸蔵能の低下を抑制し耐久性を向上させることを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、基材と、基材表面に被覆されシリカを除く多孔質酸化物からなる触媒担持層と、触媒担持層に担持された貴金属と、触媒担持層に担持された $\text{NO}_x$  吸蔵元素としてのアルカリ金属とを含む排ガス浄化用触媒において、触媒担持層の多孔質酸化物粒子中にはケイ素が含まれていることにある。

【0008】また本発明のもう一つの排ガス浄化用触媒の特徴は、基材と、基材表面に被覆され多孔質酸化物からなる触媒担持層と、触媒担持層に担持された貴金属と、触媒担持層に担持された $\text{NO}_x$  吸蔵元素としてのアルカリ金属とを含む排ガス浄化用触媒において、基材と触媒担持層との間にはジルコニア層が形成されていることにある。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明者らは、 $\text{NO}_x$  吸蔵元素としてアルカリ金属を用いた場合に $\text{NO}_x$  吸蔵能が徐々に低下する原因を鋭意調査した結果、触媒担持層中で基材との界面付近に存在するアルカリ金属が基材中へ移行して基材との反応物を形成することが明らかとなった。基材と反応したアルカリ金属は $\text{NO}_x$  吸蔵能が消失してしまうため、全体として $\text{NO}_x$  吸蔵能が低下するのである。また基材自体も、アルカリ金属との反応物の生成により強度が低下することも明らかとなった。

【0010】そこで本発明では、触媒担持層の多孔質酸化物粒子中にケイ素を含んでいる。アルカリ金属は一般にケイ素と反応し易いため、基材へ移行する前に触媒担持層中のケイ素と反応することで触媒担持層中に保持され、基材への移行が防止される。そしてケイ素とアルカリ金属との反応物は、アルカリ金属自体に比べれば低いものの比較的高い $\text{NO}_x$  吸蔵能を有している。したがって $\text{NO}_x$  吸蔵能の低下も抑制される。また少なくともケイ素

と反応する分だけアルカリ金属を過剰に担持しておけば、 $\text{NO}_x$  吸蔵能の低下を一層抑制することができる。

【0011】さらに、アルカリ金属がケイ素と反応することで、高温時におけるアルカリ金属の蒸散も抑制することができる。ケイ素は、多孔質酸化物粒子中に金属Siあるいは $\text{SiO}_2$ として存在し、多孔質酸化物粒子からの離脱が規制された状態とすることが望ましい。ケイ素の存在形態としては、固溶体、複合酸化物などが例示される。多孔質酸化物粉末中に $\text{SiO}_2$ 粉末が物理的に混合されて存在している状態では、 $\text{SiO}_2$ 自体は酸性質が強いため、初期からアルカリ金属の $\text{NO}_x$  吸蔵能が低くなるため好ましくない。

【0012】ケイ素の含有量は、多くとも多孔質酸化物の50体積%とすることが望ましい。ケイ素の含有量が多孔質酸化物の50体積%を超えると、担持されているアルカリ金属の大部分がケイ素と反応するため、アルカリ金属を過剰に担持させていない場合には $\text{NO}_x$  吸蔵能が低下してしまう。アルカリ金属の基材への移行を阻止するとともに、アルカリ金属とケイ素との反応を抑制できれば、 $\text{NO}_x$  吸蔵能をさらに向上させることができる。したがってケイ素は、触媒担持層の基材に接する側に多く含まれていることが望ましい。このようにすれば、触媒担持層の排ガスと接触する表面側ではアルカリ金属が未反応の状態が存在しているため高い $\text{NO}_x$  吸蔵能を確保でき、かつ基材との界面ではアルカリ金属の基材への移行を阻止することができる。ただし、アルカリ金属が未反応のまま表層に存在すると、高温時に蒸散して $\text{NO}_x$  吸蔵能が低下する場合がある。

【0013】ケイ素を触媒担持層の基材に接する側に多く含ませるには、触媒担持層中のケイ素濃度に厚さ方向の分布をもたせてもよいし、触媒担持層と基材との界面にケイ素を多く含むコート層を形成してもよい。また本発明のもう一つの排ガス浄化用触媒では、基材と触媒担持層との間にジルコニア層が形成されている。ジルコニアはアルカリ金属と反応し難く、アルカリ金属が近接し難いという性質がある。そのためアルカリ金属はジルコニア層によって基材中への移行が阻止されるとともに、ジルコニアとの反応も抑制される。したがって基材への移行による $\text{NO}_x$  吸蔵能の低下と、反応による $\text{NO}_x$  吸蔵能の低下の両方が抑制されるため、高い $\text{NO}_x$  吸蔵能を長期間維持することができる。

【0014】ジルコニア層の厚さは、少なくとも $5\mu\text{m}$ とすることが望ましい。ジルコニア層の厚さがこれより薄くなるとアルカリ金属の基材への移行を規制することが困難となる。厚さの上限は特に制限されないが、あまり厚くすると剥離、またコスト等の観点から、 $40\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。多孔質酸化物としては、シリカを除きアルミナ、チタニア、ジルコニアなどから選ぶことができる。なおケイ素を含有させる多孔質酸化物としては、アルミナよりもチタニアの方が好ましい。チタ

ニアにより硫黄酸化物が近接するのが防止されるため、アルカリ金属の硫黄被毒を抑制することができ耐久性が一層向上する。

【0015】基材としては、コージェライト製などの耐熱性セラミックスから形成されたもの、あるいは鉄を主成分とするメタル製のものをを用いることができるが、本発明はコージェライト製などの耐熱性セラミックスから形成された基材を用いる場合に有効である。メタル製の基材ではアルカリ金属の移行が生じないので、移行を抑制する手段を講じても意味がない。しかしながら、 $700^\circ\text{C}$ 以上の高温で使用される場合には、触媒担持層の多孔質酸化物粒子中にケイ素を含有したり、基材との界面にジルコニア層を形成したりしていても、コージェライト製などの耐熱性セラミックスから形成された基材を用いているとアルカリ金属が基材中に移行する場合があるので、メタル基材を用いるのが特に有効である。

【0016】触媒担持層には貴金属が担持されている。貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Ir及びRuの1種又は複数種を用いることができる。その担持量は、Pt及びPdの場合は基材 120gに対して 0.1~20.0g が好ましく、0.5~10.0g が特に好ましい。またRhの場合は、基材 120gに対して0.01~80g が好ましく、0.05~5.0g が特に好ましい。基材容積1リットル当たり換算すれば、Pt及びPdの場合は 0.1~20g が好ましく、0.5~10g が特に好ましい。またRhの場合は0.01~10g が好ましく、0.05~5g が特に好ましい。

【0017】 $\text{NO}_x$  吸蔵元素としては、少なくともアルカリ金属を含めばよく、アルカリ土類金属、希土類元素など他の $\text{NO}_x$  吸蔵元素を併用することもできる。アルカリ金属としてはLi、Na、K、Rb、Csなどを用いることができるが、本発明は特にKを用いた場合に効果的である。この $\text{NO}_x$  吸蔵元素の担持量は、一般に基材容積1Lあたり0.01~1モルの範囲である。

【0018】

【実施例】（実施例1）Siが5重量%含有され、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ と $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を原料としゾルゲル法によって調製されたアルミナ粉末 100重量部と、ベーマイト3重量部と、硝酸アルミニウム水溶液45重量部と、イオン交換水 180重量部を混合してスラリーを調製した。なお、アルミナ粉末中のSiは、金属Si又は $\text{SiO}_2$ としてアルミナ粒子中に離脱が防止された状態で含有保持されている。

【0019】次にコージェライト製のハニカム基材（容積 1.3L、セル密度 400cps、壁厚4ミル）を用意し、このスラリー中に浸漬後引き上げて余分なスラリーを吹き払い、乾燥・焼成してコート層を形成した。コート層の形成量は、ハニカム基材1Lあたり 200gである。コート層を形成したハニカム基材を所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液中に浸漬し、引き上げて余分な液滴を吹き払った後、乾燥・焼成してPtを担持した。次いで所定濃度の酢酸バリウム水溶液の所定量を吸水さ

せ、蒸発・乾固してBaを担持し、さらに所定濃度の硝酸カリウム水溶液の所定量を吸水させ、蒸発・乾固してKを担持した。ハニカム基材1Lに対して、Ptは2g、Baは0.2モル、Kは0.2モル担持された。

【0020】得られた排ガス浄化用触媒を実験室用反応器に配置し、表1に示す組成のストイキモデル排ガスを触媒床温度 800°C、ガス空間速度100,000h<sup>-1</sup>の条件で 1\*

\* 00時間流す耐久試験Aを行った。また上記耐久試験Aとは別に、表1に示す組成のモデルガスを、700°Cの55秒 - 600°Cのリーンガス (A/F=22相当) 5秒の周期で繰り返し50時間流す耐久試験Bを行った。

【0021】

【表1】

	H <sub>2</sub> %	CO ppm	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ppm	NO ppm	SO <sub>2</sub> ppm	CO <sub>2</sub> %	O <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %	N <sub>2</sub>
リーンガス	0	1000	667	500	200	9.5	10.5	10	残部
ストイキガス	0	6000	667	500	200	10	0.5	10	残部

そして耐久試験後のそれぞれの触媒について、表2に示すモデル排ガスをガス空間速度100,000h<sup>-1</sup>の条件で導入し、触媒床温度 350°Cにて、リーンガス (A/F=22) を59秒、リッチガス (A/F=10) を1秒の割合で繰り返す※

※ 雰囲気下において、NO<sub>x</sub> 浄化率を測定した。結果を表3に示す。

【0022】

【表2】

	H <sub>2</sub> %	CO ppm	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ppm	NO ppm	SO <sub>2</sub> ppm	CO <sub>2</sub> %	O <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %	N <sub>2</sub>
リーンガス	0	0	667	500	200	9.5	7	10	残部
リッチガス	0.15	6000	667	500	200	10	0	10	残部

(実施例2) ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、実施例1と同様のSiを5重量%含有するアルミナ粉末 100gと、TiO<sub>2</sub>粉末 100gとからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0023】(実施例3) ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 100gと、Siを10重量%含有しTi(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>とSi(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>を原料としてゾルゲル法により調製されたTiO<sub>2</sub>粉末 100gとからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0024】(実施例4) ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、実施例1と同様のSiを5重量%含有するアルミナ粉末 100gと、実施例3と同様のSiを10重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末 100gとからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0025】(実施例5) ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、実施例1と同様のSiを5重量%含有するアルミナ粉末 100gと、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 100gとな

るようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0026】(実施例6) ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、実施例1と同様のSiを5重量%含有するアルミナ粉末 100gと、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gとからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0027】(実施例7) ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 100gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gと、Siを5重量%含有する実施例3と同様のTiO<sub>2</sub>粉末50gとからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0028】(実施例8) ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 100gと、実施例7と同様のSiを5重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末50gと、ZrO<sub>2</sub>粉末50gとからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0029】(実施例9) ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、実施例1と

30

40

50

同様のSiを5重量%含有するアルミナ粉末50gと、実施例3と同様のSiを10重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末 100gと、ZrO<sub>2</sub>粉末50gとの混合粉末 200gからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0030】(実施例10) ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、実施例1と同様のSiを5重量%含有するアルミナ粉末50gと、TiO<sub>2</sub>粉末 100gと、ZrO<sub>2</sub>粉末50gとの混合粉末 200gからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0031】(実施例11) ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、実施例1と同様のSiを5重量%含有するアルミナ粉末 100gとなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして第1コート層を形成した。次いで $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 100重量部と、ベーマイト3重量部と、硝酸アルミニウム水溶液40重量部と、イオン交換水 180重量部とからなるスラリーを用い、第1コート層をもつハニカム基材表面にさらに第2コート層を形成した。第2コート層は、ハニカム基材1Lあたり 100g形成された。その後実施例1と同様にして触媒を調製し、同様に試験した結果を表3に示す。

【0032】(実施例12) ハニカム基材1Lあたりの第2コート層のコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gとからなるようにしたこと以外は実施例11と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0033】(実施例13) ハニカム基材1Lあたりの第1コート層のコート層の種類と量が、実施例3と同様のSiを10重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末 100gからなるようにし、かつ第2コート層のコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gとからなるようにしたこと以外は実施例11と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0034】(実施例14) ハニカム基材1Lあたりの第1コート層のコート層の種類と量が、実施例1と同様のSiを5重量%含有するアルミナ粉末50gと、実施例3と同様のSiを10重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末50gとからなるようにし、かつ第2コート層のコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gとからなるようにしたこと以外は実施例11と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0035】(実施例15) ハニカム基材1Lあたりの第2コート層のコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gと、ZrO<sub>2</sub>が50gの割合の混合粉末 100gからなるようにしたこと以外は実施例11と同様にして

排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0036】(実施例16) ハニカム基材1Lあたりの第1コート層のコート層の種類と量が、実施例3と同様のSiを10重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末 100gからなるようにし、かつ第2コート層のコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gと、ZrO<sub>2</sub>が50gの割合の混合粉末 100gからなるようにしたこと以外は実施例11と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0037】(実施例17) ハニカム基材1Lあたりの第2コート層のコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gと、ZrO<sub>2</sub>が50gの割合の混合粉末 100gからなるようにしたこと以外は実施例14と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0038】(実施例18) ハニカム基材として、コーゼライト製のものに代えて、鋼製の箔状の平板と波板とが重ねられて巻回されてなるメタル基材を用いたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0039】(実施例19) ハニカム基材として、コーゼライト製のものに代えて、鋼製の箔状の平板と波板とが重ねられて巻回されてなるメタル基材を用い、メタル基材1Lあたりのコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 100gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gと、実施例3と同様のSiを10重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末50gとからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0040】(実施例20) ハニカム基材として、コーゼライト製のものに代えて、鋼製の箔状の平板と波板とが重ねられて巻回されてなるメタル基材を用い、メタル基材1Lあたりのコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 100gと、実施例3と同様のSiを10重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末 100gと、ZrO<sub>2</sub>粉末50gの割合の混合粉末 200gからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0041】(実施例21) ハニカム基材として、コーゼライト製のものに代えて、鋼製の箔状の平板と波板とが重ねられて巻回されてなるメタル基材を用い、メタル基材1Lあたりのコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 100gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gと、実施例3と同様のSiを10重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末50gと、ZrO<sub>2</sub>粉末50gの割合の混合粉末 200gからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0042】(比較例1) ハニカム基材1Lあたりのコ

ート層の種類と量が、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末 200g からなるようにしたこと以外は実施例 1 と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例 1 と同様に試験し、結果を表 3 に示す。

(比較例 2) ハニカム基材 1 L あたりのコート層の種類と量が、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末 100g と  $\text{TiO}_2$  粉末 100g とからなるようにしたこと以外は実施例 1 と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例 1 と同様に試験し、\*

\* 結果を表 3 に示す。

【0043】(比較例 3) ハニカム基材 1 L あたりのコート層の種類と量が、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末 180g と  $\text{SiO}_2$  粉末 20g とからなるようにしたこと以外は実施例 1 と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例 1 と同様に試験し、結果を表 3 に示す。

【0044】

【表 3】

		基材 1 L あたりのコート層の組成 (重量比)										耐久試験後の $\text{NO}_x$ 浄化率 (%)	
		第 1 コート層					第 2 コート層					試験 A	試験 B
	基材	$\text{Si-5/Al}_2\text{O}_3$	$\text{Si-5/TiO}_2$	$\text{Si-10/TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$		
実施例	1	コージェライト	200	—	—	—	—	—	—	—	—	6.0	5.0
	2	コージェライト	100	—	—	100	—	—	—	—	—	5.7	5.6
	3	コージェライト	—	—	100	100	—	—	—	—	—	5.5	5.4
	4	コージェライト	100	—	100	—	—	—	—	—	—	5.5	5.5
	5	コージェライト	100	—	—	100	—	—	—	—	—	5.9	5.1
	6	コージェライト	100	—	—	50	50	—	—	—	—	5.9	5.1
	7	コージェライト	—	50	—	100	50	—	—	—	—	5.8	5.4
	8	コージェライト	—	50	—	100	—	50	—	—	—	5.7	5.4
	9	コージェライト	50	—	100	50	—	50	—	—	—	5.6	5.6
	10	コージェライト	50	—	—	50	100	50	—	—	—	6.2	5.5
	11	コージェライト	100	—	—	—	—	—	100	—	—	5.4	4.7
	12	コージェライト	100	—	—	—	—	—	50	50	—	5.5	6.0
	13	コージェライト	—	—	100	—	—	—	50	50	—	5.6	6.0
	14	コージェライト	50	—	50	—	—	—	50	50	—	5.4	6.1
	15	コージェライト	100	—	—	—	—	—	50	50	50	5.7	6.2
	16	コージェライト	—	—	100	—	—	—	50	50	50	5.6	6.2
	17	コージェライト	50	—	50	—	—	—	50	50	50	5.6	6.5
	18	メタル	200	—	—	—	—	—	—	—	—	6.6	5.3
	19	メタル	—	—	50	100	50	—	—	—	—	6.6	5.7
	20	メタル	—	—	100	100	—	50	—	—	—	6.7	6.3
	21	メタル	—	—	50	100	50	50	—	—	—	6.7	6.2
	22	コージェライト	—	—	—	—	—	?	?	—	—	—	—
比較例	1	コージェライト	—	—	—	200	—	—	—	—	—	4.5	3.8
	2	コージェライト	—	—	—	100	100	—	—	—	—	3.9	5.6
	3	コージェライト	—	—	—	180	—	—	20	—	—	2.9	3.0

【0045】<評価>例えば実施例 1 と比較例 1 との比較、及び実施例 3 と比較例 2 の比較より、触媒担持層にケイ素を含むことによって耐久試験 A 後の  $\text{NO}_x$  浄化率が著しく向上していることがわかる。しかし比較例 3 のように  $\text{SiO}_2$  を単に混合しただけでは、耐久試験 A 後の  $\text{NO}_x$  浄化率が低い。これは、比較例 3 の触媒は初期から  $\text{NO}_x$  浄化率が低いためである。

【0046】また例えば実施例 1 と実施例 18 とを比較すると、実施例 18 の方が耐久試験 A 後の  $\text{NO}_x$  浄化率が高い。すなわちハニカム基材をメタル基材とすることにより、 $\text{NO}_x$  浄化能が一層向上していることがわかる。そして実施例 11 と実施例 12~17 とを比較すると、耐久試験 B 後の  $\text{NO}_x$  浄化率は実施例 12~17 の方が高い。これは第 2 コート層に  $\text{TiO}_2$  が存在しているため、硫酸化物の近接が規制され  $\text{NO}_x$  吸蔵元素の硫酸被毒が抑制されたためと考えられる。

【0047】また実施例 11 と比較例 1 との比較より、実施例 11 の方が耐久試験 A 後の  $\text{NO}_x$  浄化率が 10% 以上向上している。これはケイ素を基材に接する側に多く含ませたことによる効果である。

(実施例 22)  $\text{ZrO}_2$  粉末 66 重量部と、ジルコニアゾル ( $\text{ZrO}_2$  が 20 重量%) 75 重量部とを混合してスラリーを調製し

た。

【0048】次にコージェライト製のハニカム基材 (容量 1.3L、セル密度 400cps、壁厚 4 ミル) を用意し、このスラリー中に浸漬後引き上げて余分なスラリーを吹き払い、乾燥・焼成して第 1 コート層を形成した。第 1 コート層の形成量は、ハニカム基材 1 L あたり 40g である。この第 1 コート層が形成されたハニカム基材を用い、ハニカム基材 1 L あたりのコート層の種類と量が、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末 200g からなるようにしたこと以外は実施例 1 と同様にして第 2 コート層を形成し、本実施例の排ガス浄化用触媒を調製した。

【0049】<試験・評価>得られた実施例 22 の触媒と比較例 1 の触媒をそれぞれ実験室用反応器に配置し、表 1 に示す組成のストイキモデル排ガス ( $A/F=14.6$ ) を触媒床温度 800°C、ガス空間速度 100,000h<sup>-1</sup> の条件で 5 時間流す耐久試験を行った。耐久試験後の触媒をそれぞれ実験室用反応器に配置し、表 2 に示す組成のモデル排ガスを、ガス空間速度 100,000h<sup>-1</sup> の条件で導入した。触媒床温度 300~600°C の範囲で、リッチガス定常状態からリーンガス定常状態にガスを切換えて排出ガスの  $\text{NO}_x$  濃度が定常になるまでに、それぞれの触媒が吸蔵した  $\text{NO}_x$  量 ( $\text{NO}_x$  飽和吸蔵量) を測定した。またリーンガス定

常状態から10秒間リッチガスをスパイク状（パルス状）に導入し、再びリーンガスに切替えた後の $\text{NO}_x$ 吸蔵量（リッチスパイク後 $\text{NO}_x$ 吸蔵量）を測定した。結果をそれぞれ図1及び図2に示す。

【0050】図1及び図2より、実施例22の触媒は各温度において比較例1の触媒より $\text{NO}_x$ 吸蔵量が多く、 $\text{NO}_x$ 吸蔵能に優れている。これは $\text{ZrO}_2$ からなる第1コート層を形成した効果であることが明らかである。

【0051】

\*

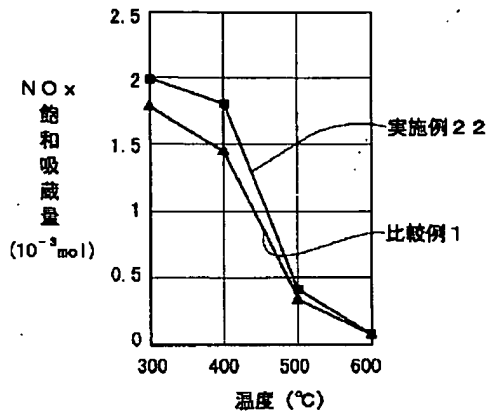
\*【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、 $\text{NO}_x$ 吸蔵元素としてアルカリ金属を用いても、基材への移行が抑制されるため、 $\text{NO}_x$ 吸蔵能の低下が抑制され耐久性が向上する。

【図面の簡単な説明】

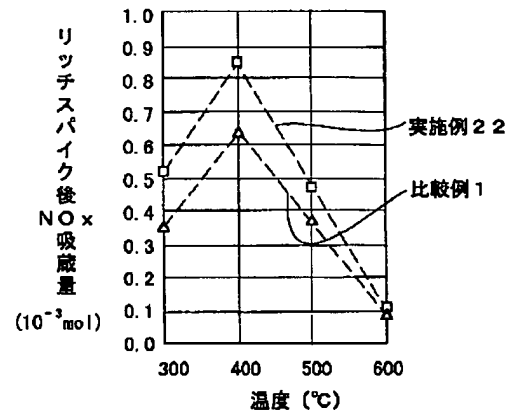
【図1】耐久試験温度と $\text{NO}_x$ 飽和吸着量との関係を示すグラフである。

【図2】耐久試験温度とリッチスパイク後の $\text{NO}_x$ 吸着量との関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F01N 3/28

識別記号

301

F I

F01N 3/28

B01D 53/36

テマコード (参考)

301P

102B

102H

(72)発明者 池田 靖夫

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 仙田 幸二

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内



F ターム(参考) 3G091 AA02 AA12 AA17 AB06 AB09  
BA07 BA14 FB10 FB11 FB12  
FC02 GA06 GA07 GA20 GB01W  
GB01X GB02Y GB03Y GB04Y  
GB05W GB06W GB07W GB10X  
GB16X GB17X HA18  
4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02  
BA03X BA06X BA07X BA08X  
BA14X BA15X BA30X BA31Y  
BA32Y BA33Y BA34Y BA41X  
BB02 BB16 EA04  
4G069 AA03 AA08 AA12 BA01A  
BA01B BA02A BA02B BA04A  
BA04B BA05A BA05B BA13A  
BA13B BB01A BB02A BB02B  
BB04A BB04B BB06A BC01A  
BC02A BC03A BC03B BC04A  
BC05A BC06A BC13B BC32A  
BC33A BC69A BC70A BC71A  
BC72A BC74A BC75A BC75B  
BD05A CA02 CA03 CA07  
CA08 CA13 CA14 CA15 EB12Y  
EB14Y EB15Y EC22Y EC28  
EC29 ED06 ED07 FA03 FB15  
FB23

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A substrate.

A porosity oxide are covered by this base material surface and excluding silica.

It is the catalyst for emission gas purification provided with the above, and silicon is contained in this porosity oxide particle of this catalyst carrying layer.

[Claim 2]The catalyst for emission gas purification according to claim 1, wherein a titania is included in said catalyst carrying layer and said silicon is contained in this titania.

[Claim 3]The catalyst for emission gas purification according to claim 1, wherein many said silicon to a side which touches said substrate of said catalyst carrying layer is contained.

[Claim 4]A substrate.

It is covered by this base material surface and is a porosity oxide.

It is the catalyst for emission gas purification provided with the above, and a zirconia layer is formed between this substrate and this catalyst carrying layer.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the NO<sub>x</sub> occlusion reduction type catalyst for emission gas purification which supported the alkaline metal at least as a NO<sub>x</sub> occlusion element in detail about the catalyst for emission gas purification.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, the global warming by carbon dioxide poses a problem, and it has been a technical problem to reduce the discharge of carbon dioxide. Also in a car, reduction of the amount of carbon dioxide in exhaust gas serves as a technical problem, and the lean burn engine to which lean combustion of the fuel is carried out in hyperoxia atmosphere is developed. Since the amount of the fuel used is reduced according to the lean burn engine, the discharge of carbon dioxide can be controlled.

[0003]By the way, when purifying the detrimental constituent in the exhaust gas from a lean burn engine, although it is hyperoxia atmosphere therefore, the reduction purifying of NO<sub>x</sub> becomes difficult. So, NO<sub>x</sub> occlusion reduction type catalyst which supported NO<sub>x</sub> occlusion element chosen from an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a rare earth element with the precious metals is indicated by JP,5-317652,A. If a gaseous mixture presentation is controlled using this NO<sub>x</sub> occlusion reduction type catalyst to become pulse form with SUTOIKI - a rich atmosphere in the middle of lean atmosphere, oxidation of HC and CO and reduction of NO<sub>x</sub> can be advanced efficiently, and high purification performance will be obtained.

[0004]That is, in lean atmosphere, NO in exhaust gas oxidizes and it becomes NO<sub>x</sub>, and since it reacts to NO<sub>x</sub> occlusion element and occlusion is carried out, discharge of NO<sub>x</sub> is controlled.

And when it comes to SUTOIKI - a rich atmosphere,  $\text{NO}_x$  is emitted from a reactant with  $\text{NO}_x$  occlusion element, and since it reacts to reducing components, such as HC which exists in exhaust gas, and is returned, discharge of  $\text{NO}_x$  is controlled. Therefore, discharge of  $\text{NO}_x$  can be controlled in all the atmosphere of rich - Lean.

[0005]The this  $\text{NO}_x$  occlusion reduction type catalyst for emission gas purification, The catalyst carrying layer who becomes a substrate of the honeycomb shape formed from heat-resistant ceramics or metallic foils, such as cordierite, etc. from porosity oxides, such as gamma-alumina, is formed, and the precious metals and  $\text{NO}_x$  occlusion elements, such as platinum (Pt), are supported and constituted by this catalyst carrying layer.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, when an alkaline metal was used as a  $\text{NO}_x$  occlusion element,  $\text{NO}_x$  occlusion ability fell gradually while in use, and there was fault that the endurance of purification performance was low. This invention is made in view of such a situation, and it aims at controlling the fall of  $\text{NO}_x$  occlusion ability and raising endurance, when an alkaline metal is used as a  $\text{NO}_x$  occlusion element.

[0007]

[Means for Solving the Problem]The feature of a catalyst for emission gas purification of this invention which solves an aforementioned problem, In a catalyst for emission gas purification containing a substrate, a catalyst carrying layer who is covered by base material surface and consists of a porosity oxide except silica, the precious metals supported by catalyst carrying layer, and an alkaline metal as a  $\text{NO}_x$  occlusion element supported by catalyst carrying layer, It is in silicon being contained in a catalyst carrying layer's porosity oxide particle.

[0008]The feature of another catalyst for emission gas purification of this invention, In a catalyst for emission gas purification containing a substrate, a catalyst carrying layer who is covered by base material surface and consists of a porosity oxide, the precious metals supported by catalyst carrying layer, and an alkaline metal as a  $\text{NO}_x$  occlusion element supported by catalyst carrying layer, It is in a zirconia layer being formed between a substrate and a catalyst carrying layer.

[0009]

[Embodiment of the Invention]This invention persons became clear [ the alkaline metal which exists near an interface with a substrate in a catalyst carrying layer shifting into a substrate, and forming a reactant with a substrate ], as a result of investigating wholeheartedly the cause that  $\text{NO}_x$  occlusion ability falls gradually, when an alkaline metal is used as a  $\text{NO}_x$  occlusion element. In order that  $\text{NO}_x$  occlusion ability may disappear,  $\text{NO}_x$  occlusion ability falls [ the

alkaline metal reacted to a substrate ] as a whole. It became distinct [ the substrate itself and that intensity also falls by generation of a reactant with an alkaline metal ].

[0010]So, in this invention, silicon is included in a catalyst carrying layer's porosity oxide particle. In order that an alkaline metal may generally react to silicon easily, before shifting to a substrate, it is held in a catalyst carrying layer at reacting to silicon in a catalyst carrying layer, and the shift to a substrate is prevented. And if the reactant of silicon and an alkaline metal is compared with the alkaline metal itself, although it is low, it has comparatively high  $\text{NO}_x$  occlusion ability. Therefore, the fall of  $\text{NO}_x$  occlusion ability is also controlled. If only the part which reacts to silicon at least supports the alkaline metal superfluously, the fall of  $\text{NO}_x$  occlusion ability can be controlled further.

[0011]Evapotranspiration of the alkaline metal at the time of an elevated temperature can also be controlled at an alkaline metal reacting to silicon. As for silicon, it is desirable to change into the state where existed as metal Si or  $\text{SiO}_2$  in the porosity oxide particle, and secession from a porosity oxide particle was regulated. A solid solution, a multiple oxide, etc. are illustrated as a silicon's existence gestalt. In the state of  $\text{SiO}_2$  powder being mixed physically and existing in porous oxide powder, since the quality of acidity is strong, and  $\text{NO}_x$  occlusion ability of the first stage to an alkaline metal becomes low, the  $\text{SiO}_2$  itself is not preferred.

[0012]As for the content of silicon, it is desirable to consider it as 50 volume % of a porosity oxide also with many. If the content of silicon exceeds 50 volume % of a porosity oxide, in order for most alkaline metals currently supported to react to silicon, when not making the alkaline metal support superfluously,  $\text{NO}_x$  occlusion ability will fall. If the reaction of an alkaline metal and silicon can be inhibited while preventing the shift to the substrate of an alkaline metal,  $\text{NO}_x$  occlusion ability can be raised further. Therefore, as for silicon, it is desirable to be mostly contained in the side which touches a catalyst carrying layer's substrate. If it does in this way, since the alkaline metal exists in the unreacted state in the surface side in contact with a catalyst carrying layer's exhaust gas, high  $\text{NO}_x$  occlusion ability can be secured, and the shift to the substrate of an alkaline metal can be prevented in an interface with a substrate. However, if it exists in a surface while the alkaline metal has been unreacted, it may transpire at the time of an elevated temperature, and  $\text{NO}_x$  occlusion ability may fall.

[0013]In order to include many silicon to the side which touches a catalyst carrying layer's substrate, distribution of a thickness direction may be given to the silicon concentration in a catalyst carrying layer, and the coated layer which contains many silicon in the interface of a catalyst carrying layer and a substrate may be formed. In another catalyst for emission gas purification of this invention, the zirconia layer is formed between the substrate and the catalyst

carrying layer. The zirconia cannot react to an alkaline metal easily and there is character in which an alkaline metal cannot approach easily. Therefore, as for a reaction with zirconia, an alkaline metal is controlled while shift into a substrate is prevented by the zirconia layer. Therefore, since both the fall of  $\text{NO}_x$  occlusion ability by the shift to a substrate and the fall of  $\text{NO}_x$  occlusion ability by a reaction are controlled, high  $\text{NO}_x$  occlusion ability is maintainable for a long period of time.

[0014]As for the thickness of a zirconia layer, it is desirable to be referred to as at least 5 micrometers. If the thickness of a zirconia layer becomes thinner than this, it will become difficult to regulate the shift to the substrate of an alkaline metal. Although the maximum in particular of thickness is not restricted, when it is made not much thick, it is desirable to be referred to as 40 micrometers or less from viewpoints of exfoliation, cost, etc. As a porosity oxide, it can choose out of alumina, a titania, zirconia, etc. except for silica. As a porosity oxide which makes silicon contain, the titania is more preferred than alumina. Since a sulfur oxide is prevented from approaching by a titania, the sulfur poisoning of an alkaline metal can be controlled and endurance improves further.

[0015]Although the thing formed from heat-resistant ceramics, such as a product made from cordierite, or the thing made from a metal which uses iron as the main ingredients can be used as a substrate, this invention is effective when using the substrate formed from heat-resistant ceramics, such as a product made from cordierite. Since shift of an alkaline metal does not arise in the substrate made from a metal, it is meaningless even if it provides a means to control shift. However, when used at the elevated temperature of 700 or more \*\*. Even if silicon is contained in a catalyst carrying layer's porosity oxide particle or it forms the zirconia layer in an interface with a substrate, Since an alkaline metal may shift into a substrate if the substrate formed from heat-resistant ceramics, such as a product made from cordierite, is used, it is effective especially to use a metal substrate.

[0016]The precious metals are supported by the catalyst carrying layer. As the precious metals, one sort of Pt, Rh, Pd, Ir, and Ru or two or more sorts can be used. the holding amount -- the case of Pt and Pd -- substrate As opposed to 120 g 0.1-20.0g are preferred -- 0.5- especially 10.0g are preferred. It is a substrate in the case of Rh. 0.01-80g are preferred to 120 g, and 0.05-especially 5.0g are preferred. if it converts per substrate capacity of 1 l. -- case of Pt and Pd 0.1-20g are preferred -- 0.5-especially 10g are preferred. In Rh, 0.01-10g are preferred, and it is preferred. [ of 0.05-especially 5g ]

[0017]As a  $\text{NO}_x$  occlusion element, what is necessary is just to include an alkaline metal at least, and other  $\text{NO}_x$  occlusion elements, such as alkaline-earth metals and a rare earth element, can also be used together. Although Li, Na, K, Rb, Cs, etc. can be used as an alkaline metal, especially this invention is effective when K is used. Generally the range of the

holding amount of this  $\text{NO}_x$  occlusion element is 0.01-1 mol per substrate capacity 1L.

[0018]

[Example](Example 1) Alumina powder which Si contained 5% of the weight, used aluminum  $(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  and  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  as the raw material, and was prepared by the sol gel process 100 weight sections, Boehmite 3 weight section, aluminium nitrate solution 45 weight section, and ion exchange water 180 weight sections were mixed and the slurry was prepared. Where secession is prevented in an alumina particle as metal Si or  $\text{SiO}_2$ , content maintenance of the Si in alumina powder is carried out.

[0019]Next, the honeycomb substrate made from cordierite (capacity 1.3L, cell density 400cps, 4 mils of wall thickness) was prepared, and it pulled up after being immersed into this slurry, and the excessive slurry was blown off, it dried and calcinated, and the coated layer was formed. The amount of formation of a coated layer is per [honeycomb substrate 1L]. It is 200g. It dried and calcinated and Pt was supported, after having immersed the honeycomb substrate in which the coated layer was formed, into the dinitrodiammine platinum nitric acid solution of prescribed concentration, pulling up it and blowing off an excessive drop.

Subsequently, the specified quantity of the barium acetate solution of prescribed concentration was made to absorb water, and it evaporated and hardened by drying, and supported Ba, the specified quantity of the potassium nitrate solution of prescribed concentration was made to absorb water further, it evaporated and hardened by drying, and K was supported. Pt(s) are 2 g and Ba to the honeycomb substrate 1L. 0.2 mol and K 0.2 mol was supported.

[0020]It is the degree of catalyst floor temperature about the SUTOIKI model exhaust gas of the presentation which arranges the acquired catalyst for emission gas purification to the reactor for laboratories, and is shown in Table 1. On 800 \*\* and the conditions of 100,000h of gas-space-velocity<sup>-1</sup> The durability test A passed for 100 hours was done. It is 55 700 \*\* seconds apart from the above-mentioned durability test A about the model gas of the presentation shown in Table 1. - The durability test B repeatedly passed for 50 hours with the cycle of lean gas (about [A/F=22]) 5 seconds of 600 \*\* was done.

[0021]

[Table 1]

	$\text{H}_2$ %	CO ppm	$\text{C}_3\text{H}_8$ ppm	NO ppm	$\text{SO}_2$ ppm	$\text{CO}_2$ %	$\text{O}_2$ %	$\text{H}_2\text{O}$ %	$\text{N}_2$
リーンガス	0	1000	667	500	200	9.5	10.5	10	残部
ストイキガス	0	6000	667	500	200	10	0.5	10	残部

And about each catalyst after a durability test, the model exhaust gas shown in Table 2 is introduced on condition of 100,000h of gas-space-velocity<sup>-1</sup>, The degree of catalyst floor temperature NO<sub>x</sub> purifying rate was measured under the atmosphere which repeats lean gas (A/F=22) at 350 \*\*, and repeats rich gas (A/F=10) at a rate for 1 second for 59 seconds. A result is shown in Table 3.

[0022]

[Table 2]

	H <sub>2</sub> %	CO ppm	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ppm	NO ppm	SO <sub>2</sub> ppm	CO <sub>2</sub> %	O <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %	N <sub>2</sub>
リーンガス	0	0	667	500	200	9.5	7	10	残部
リッチガス	0.15	6000	667	500	200	10	0	10	残部

(Example 2) Alumina powder in which the kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] contain the same Si as Example 1 5% of the weight 100 g and TiO<sub>2</sub> powder The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 1 except having made it consist of 100 g. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0023](Example 3) The kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] are gamma-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder. 100 g, Contain Si 10% of the weight, use Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> and Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> as a raw material, and by a sol gel process. Prepared TiO<sub>2</sub> powder The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 1 except having made it consist of 100 g. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0024](Example 4) Alumina powder in which the kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] contain the same Si as Example 1 5% of the weight 100 g, TiO<sub>2</sub> powder which contains the same Si as Example 3 10% of the weight The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 1 except having made it consist of 100 g. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0025](Example 5) Alumina powder in which the kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] contain the same Si as Example 1 5% of the weight 100 g and gamma-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 1 except having made it set to 100 g. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.



[0026](Example 6) Alumina powder in which the kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] contain the same Si as Example 1 5% of the weight 100 g, The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 1 except having made it consist of the gamma-aluminum  $_2\text{O}_3$  powder 50g and the  $\text{TiO}_2$  powder 50g. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0027](Example 7) The kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] are gamma-aluminum  $_2\text{O}_3$  powder. 100 g, The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 1 except having made it consist of the  $\text{TiO}_2$  powder 50g and the same  $\text{TiO}_2$  powder 50g as Example 3 which contains Si 5% of the weight. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0028](Example 8) The kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] are gamma-aluminum  $_2\text{O}_3$  powder. 100 g, The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 1 except having made it consist of the  $\text{TiO}_2$  powder 50g which contains the same Si as Example 7 5% of the weight, and the  $\text{ZrO}_2$  powder 50g. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0029](Example 9) The kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] The gamma-aluminum  $_2\text{O}_3$  powder 50g, The alumina powder 50g which contains the same Si as Example 1 5% of the weight, and  $\text{TiO}_2$  powder which contains the same Si as Example 3 10% of the weight 100 g, The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 1 except having made it consist of the powder mixture 200g with the  $\text{ZrO}_2$  powder 50g. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0030](Example 10) The kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] The gamma-aluminum  $_2\text{O}_3$  powder 50g, Powder mixture of the alumina powder 50g which contains the same Si as Example 1 5% of the weight, the  $\text{TiO}_2$  powder 100g, and the  $\text{ZrO}_2$  powder 50g The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 1 except having made it consist of 200g. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0031](Example 11) Alumina powder in which the kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] contain the same Si as Example 1 5% of the weight The 1st coated layer was formed like Example 1 except having made it set to 100 g. Subsequently, gamma-aluminum  $_2\text{O}_3$  powder 100 weight sections, boehmite 3 weight section, aluminium nitrate solution 40 weight section, and ion exchange water The 2nd coated layer was further formed in the honeycomb base material surface with the 1st coated layer using the slurry

which consists of 180 weight sections. Honeycomb substrate 1L per 100g of the 2nd coated layer was formed. A catalyst is prepared like Example 1 after that, and the result examined similarly is shown in Table 3.

[0032](Example 12) The kind and quantity of the coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] prepared the catalyst for emission gas purification like Example 11 except having made it consist of the gamma-aluminum  $_2\text{O}_3$  powder 50g and the  $\text{TiO}_2$  powder 50g. [ of the 2nd coated layer ] And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0033](Example 13) The kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ], [ of the 1st coated layer ]  $\text{TiO}_2$  powder which contains the same Si as Example 3 10% of the weight Make it consist of 100g, and the kind and quantity of a coated layer of the 2nd coated layer Gamma-aluminum  $_2\text{O}_3$  powder 50g, The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 11 except having made it consist of the  $\text{TiO}_2$  powder 50g. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0034](Example 14) The alumina powder 50g in which the kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] contain the same Si as Example 1 5% of the weight, [ of the 1st coated layer ] Make it consist of the  $\text{TiO}_2$  powder 50g which contains the same Si as Example 3 10% of the weight, and the kind and quantity of a coated layer of the 2nd coated layer The gamma-aluminum  $_2\text{O}_3$  powder 50g, The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 11 except having made it consist of the  $\text{TiO}_2$  powder 50g. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0035](Example 15) The kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] The gamma-aluminum  $_2\text{O}_3$  powder 50g, [ of the 2nd coated layer ] The  $\text{TiO}_2$  powder 50g and powder mixture of the rate that  $\text{ZrO}_2$  is 50g The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 11 except having made it consist of 100g. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0036](Example 16) The kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ], [ of the 1st coated layer ]  $\text{TiO}_2$  powder which contains the same Si as Example 3 10% of the weight Make it consist of 100g, and the kind and quantity of a coated layer of the 2nd coated layer Gamma-aluminum  $_2\text{O}_3$  powder 50g, The  $\text{TiO}_2$  powder 50g and powder mixture of the rate that  $\text{ZrO}_2$  is 50g The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 11 except having made it consist of 100g. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0037](Example 17) The kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ]

The gamma-aluminum  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder 50g, [ of the 2nd coated layer ] The  $\text{TiO}_2$  powder 50g and powder mixture of the rate that  $\text{ZrO}_2$  is 50g The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 14 except having made it consist of 100g. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0038](Example 18) As a honeycomb substrate, it replaced with the thing made from cordierite, and the catalyst for emission gas purification was prepared like Example 1 except having used the metal substrate around which the steel plate and corrugated panel of foil form put, and it comes to wind them. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0039](Example 19) It replaces with the thing made from cordierite as a honeycomb substrate, The metal substrate around which the steel plate and corrugated panel of foil form put, and it comes to wind them is used, and the kind and quantity of a coated layer of per [ metal substrate 1L ] are gamma-aluminum  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder. 100 g, The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 1 except having made it consist of the  $\text{TiO}_2$  powder 50g and the  $\text{TiO}_2$  powder 50g which contains the same Si as Example 3 10% of the weight. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0040](Example 20) It replaces with the thing made from cordierite as a honeycomb substrate, The metal substrate around which the steel plate and corrugated panel of foil form put, and it comes to wind them is used, and the kind and quantity of a coated layer of per [ metal substrate 1L ] are gamma-aluminum  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder. 100 g,  $\text{TiO}_2$  powder which contains the same Si as Example 3 10% of the weight Powder mixture of 100 g and the rate of the  $\text{ZrO}_2$  powder 50g The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 1 except having made it consist of 200g. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0041](Example 21) It replaces with the thing made from cordierite as a honeycomb substrate, The metal substrate around which the steel plate and corrugated panel of foil form put, and it comes to wind them is used, and the kind and quantity of a coated layer of per [ metal substrate 1L ] are gamma-aluminum  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder. 100 g, The  $\text{TiO}_2$  powder 50g, the  $\text{TiO}_2$  powder 50g which contains the same Si as Example 3 10% of the weight, and powder mixture of the rate of the  $\text{ZrO}_2$  powder 50g The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 1 except having made it consist of 200g. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0042](Comparative example 1) The kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] are gamma-aluminum  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder. The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 1 except having made it consist of 200g. And it examines like

Example 1 and a result is shown in Table 3.

(Comparative example 2) The kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] are gamma-aluminum  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder. 100 g and  $\text{TiO}_2$  powder The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 1 except having made it consist of 100 g. And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0043](Comparative example 3) The kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] are gamma-aluminum  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder. The catalyst for emission gas purification was prepared like Example 1 except having made it consist of 180 g and the  $\text{SiO}_2$  powder 20g.

And it examines like Example 1 and a result is shown in Table 3.

[0044]

[Table 3]

		基材 1 L あたりのコート層の組成 (重量比)										耐久試験後の NO <sub>x</sub> 浄化率(%)		
		第 1 コート層							第 2 コート層			試験 A	試験 B	
基材		Si-5/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si-5/TiO <sub>2</sub>	Si-10/TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>			
実 施 例	1	コーゼライト	200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6 0	5 0
	2	コーゼライト	100	—	—	—	100	—	—	—	—	—	5 7	5 6
	3	コーゼライト	—	—	100	100	—	—	—	—	—	—	5 5	5 4
	4	コーゼライト	100	—	100	—	—	—	—	—	—	—	5 5	5 5
	5	コーゼライト	100	—	—	100	—	—	—	—	—	—	5 9	5 1
	6	コーゼライト	100	—	—	50	50	—	—	—	—	—	5 9	5 1
	7	コーゼライト	—	50	—	100	50	—	—	—	—	—	5 8	5 4
	8	コーゼライト	—	50	—	100	—	50	—	—	—	—	6 7	5 4
	9	コーゼライト	50	—	100	50	—	50	—	—	—	—	5 6	5 6
	10	コーゼライト	50	—	—	50	100	50	—	—	—	—	6 2	5 5
比 較 例	11	コーゼライト	100	—	—	—	—	—	100	—	—	—	5 4	4 7
	12	コーゼライト	100	—	—	—	—	—	50	50	—	—	5 5	6 0
	13	コーゼライト	—	—	100	—	—	—	50	50	—	—	5 6	6 0
	14	コーゼライト	50	—	50	—	—	—	50	50	—	—	5 4	6 1
	15	コーゼライト	100	—	—	—	—	—	50	50	50	—	5 7	6 2
	16	コーゼライト	—	—	100	—	—	—	50	50	50	—	5 6	6 2
	17	コーゼライト	50	—	50	—	—	—	50	50	50	—	5 6	6 5
	18	メタル	200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6 6	5 3
	19	メタル	—	—	50	100	50	—	—	—	—	—	6 6	5 7
	20	メタル	—	—	100	100	—	50	—	—	—	—	6 7	6 3
	21	メタル	—	—	50	100	50	50	—	—	—	—	6 7	6 2
	22	コーゼライト	—	—	—	—	—	?	—	?	—	—	—	—
比 較 例	1	コーゼライト	—	—	—	200	—	—	—	—	—	—	4 6	3 8
	2	コーゼライト	—	—	—	100	100	—	—	—	—	—	3 9	5 6
	3	コーゼライト	—	—	—	180	—	—	20	—	—	—	2 9	3 0

[0045]By including silicon in a catalyst carrying layer shows that  $\text{NO}_x$  purifying rate after the durability test A is improving remarkably from <evaluation>, for example, the comparison with Example 1 and the comparative example 1, and comparison of Example 3 and the comparative example 2. However, only by mixing  $\text{SiO}_2$  like the comparative example 3,  $\text{NO}_x$  purifying rate after the durability test A is low. As for this, the catalyst of the comparative example 3 is because the first stage to  $\text{NO}_x$  purifying rate is low.

[0046]For example, when Example 1 is compared with Example 18, the Example 18 of  $\text{NO}_x$  purifying rate after the durability test A is higher. That is, by using a honeycomb substrate as a

metal substrate shows that  $\text{NO}_x$  decontamination capacity is improving further. And when Example 11 is compared with Examples 12-17, the Examples 12-17 of  $\text{NO}_x$  purifying rate after the durability test B are higher. Since contiguity of the sulfur oxide was regulated since  $\text{TiO}_2$  existed in the 2nd coated layer, and the sulfur poisoning of  $\text{NO}_x$  occlusion element was controlled, this is considered.

[0047]From comparison with Example 11 and the comparative example 1,  $\text{NO}_x$  purifying rate of the Example 11 after the durability test A is improving not less than 10%. This is an effect by having included many silicon to the side which touches a substrate.

(Example 22)  $\text{ZrO}_2$  powder 66 weight section and zirconia -- sol ( $\text{ZrO}_2$  is 20 % of the weight) -- 75 weight sections were mixed and the slurry was prepared.

[0048]Next, the honeycomb substrate made from cordierite (capacity 1.3L, cell density 400cps, 4 mils of wall thickness) was prepared, and it pulled up after being immersed into this slurry, and the excessive slurry was blown off, it dried and calcinated, and the 1st coated layer was formed. The amount of formation of the 1st coated layer is per [ honeycomb substrate 1L / 40g ]. The honeycomb substrate with which this 1st coated layer was formed is used, and the kind and quantity of a coated layer of per [ honeycomb substrate 1L ] are gamma-aluminum  $\text{O}_3$  powder. Except having made it consist of 200g, the 2nd coated layer was formed like Example 1, and the catalyst for emission gas purification of this example was prepared.

[0049]<An examination and evaluation> The catalyst of Example 22 and the catalyst of the comparative example 1 which were acquired have been arranged to the reactor for laboratories, respectively, and the durability test which passes the SUTOIKI model exhaust gas ( $A/F=14.6$ ) of the presentation shown in Table 1 for 5 hours on condition of the degree of catalyst floor temperature of 800 \*\* and 100,000h of gas-space-velocity<sup>-1</sup> was done. The catalyst after a durability test has been arranged to the reactor for laboratories, respectively, and the model exhaust gas of the presentation shown in Table 2 was introduced on condition of 100,000h of gas-space-velocity<sup>-1</sup>. The degree of catalyst floor temperature The amount ( $\text{NO}_x$  saturation occlusion amount) of  $\text{NO}_x$  in which each catalyst carried out occlusion by the time it switched gas to the lean gas stationary state from the rich gas stationary state and  $\text{NO}_x$  concentration of emission gas became regular in the range of 300 to 600 \*\* was measured. Rich gas was introduced into spike shape (pulse form) for 10 seconds from the lean gas stationary state, and  $\text{NO}_x$  occlusion amount (after [ a rich spike ]  $\text{NO}_x$  occlusion amount) after switching to lean gas again was measured. A result is shown in drawing 1 and drawing 2, respectively.

[0050]The catalyst of Example 22 has more NO<sub>x</sub> occlusion amounts at each temperature than the catalyst of the comparative example 1, and excels drawing 1 and drawing 2 in NO<sub>x</sub> occlusion ability. It is clear that this it is an effect in which the 1st coated layer that consists of ZrO<sub>2</sub> was formed.

[0051]

[Effect of the Invention]That is, since according to the catalyst for emission gas purification of this invention the shift to a substrate is controlled even if it uses an alkaline metal as a NO<sub>x</sub> occlusion element, the fall of NO<sub>x</sub> occlusion ability is controlled and endurance improves.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a graph which shows the relation between durability test temperature and NO<sub>x</sub> saturated adsorption.

[Drawing 2]It is a graph which shows the relation between durability test temperature and NO<sub>x</sub> amount of adsorption after a rich spike.

---

[Translation done.]

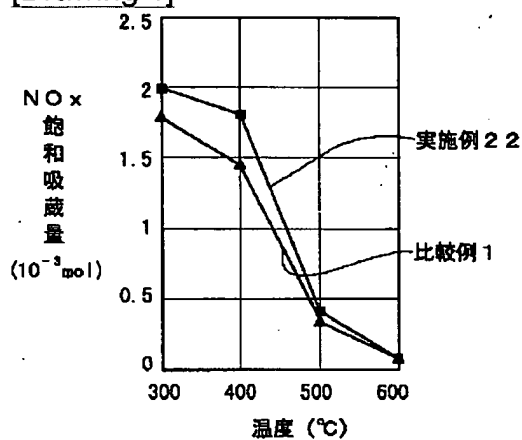
## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

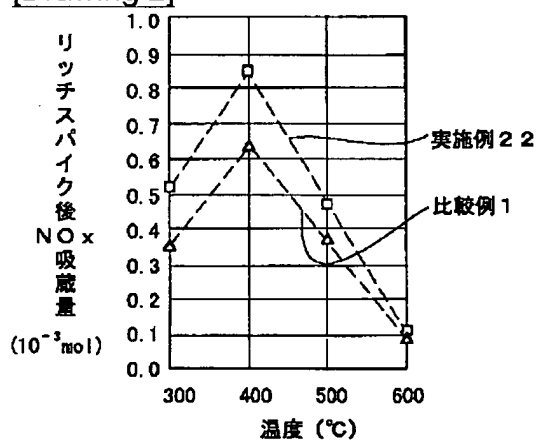
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]